

PCT/KR 03/00749

RO/KR 14.04.2003



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2002-0020639
Application Number

출원년월일 : 2002년 04월 16일
Date of Application

출원인 : 제일모직주식회사
Applicant(s) CHEIL INDUSTRIES INC.

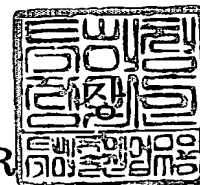
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 04 월 14 일

특 허 청

COMMISSIONER



Best Available Copy

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.04.16
【발명의 명칭】	열가소성 난연성 수지조성물
【발명의 영문명칭】	Thermoplastic Flame Retardant Resin Composition
【출원인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안성희
【성명의 영문표기】	AHN, Sung Hee
【주민등록번호】	671025-1320911
【우편번호】	134-813
【주소】	서울특별시 강동구 길1동 405-10
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양재호
【성명의 영문표기】	YANG, Jae Ho
【주민등록번호】	681209-1930818
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 1119 백두아파트 981-1205
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장영길
【성명의 영문표기】	JANG, Young Gil
【주민등록번호】	720914-1447025

【우편번호】 427-804
【주소】 경기도 과천시 부림동 49번지 주공아파트 731-402
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 배수학
【성명의 영문표기】 BAE, Su Hak
【주민등록번호】 710812-1011410
【우편번호】 133-112
【주소】 서울특별시 성동구 성수1가2동 707번지 현대아파트 101-810
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 최덕규 (인)
【수수료】
【기본출원료】 18 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 4 항 237,000 원
【합계】 266,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명의 열가소성 난연성 수지 조성물은 (A) 스티렌계 수지 40-95 중량부; 및 (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 60-5 중량부로 이루어진 기초수지 100 중량부에 대하여, (C) 고무성분이 40-65 중량%이고, 고무성분을 제외한 성분 중 아크릴로니트릴함량이 0.1 - 8 중량%인 고무변성 스티렌계 수지 0.1-40 중량부; 및 (D) 방향족 인산 에스테르 5-30 중량부로 이루어진다.

【색인어】

난연성 ABS 수지, 폴리페닐렌 에테르수지, 방향족 인산에스테르, 고무변성 스티렌계 수지, 스티렌계 수지

【명세서】

【발명의 명칭】

열가소성 난연성 수지조성물 {Thermoplastic Flame Retardant Resin Composition}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 열가소성 난연성 수지조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 스티렌계 수지 및 폴리페닐렌 에테르수지로 이루어진 블렌드를 기초수지로 하고, 여기에 특정 함량의 아크릴로니트릴을 갖는 고무변성 스티렌계 수지 및 방향족 인산에스테르계 난연제를 첨가하여 우수한 충격성, 미려한 외관 및 난연성을 획기적으로 향상시킨 열가소성 수지조성물에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

<4> 폴리페닐렌에테르수지는 내열도 및 기계적 강도가 우수하며, 수치안정성이 뛰어나 그 사용 용도가 매우 넓은 수지의 일종이다. 그러나 폴리페닐렌에테르수지는 내열도가 너무 높아 수지 단독으로 가공하기는 매우 어렵다. 이러한 이유로 폴리페닐렌에테르수지는 상용성이 좋은 스티렌계 수지나 고무강화 스티렌계 수지와의 블렌드를 통하여 성형성

을 개선하여 전자제품의 내외장재로 사용되고 있다. 또한 전자제품의 내외장재로 사용하는 경우, 화재에 대한 안정성이 요구되기 때문에 난연성을 부여하여 사용함이 일반적이다.

<5> 가장 많이 적용되고 있는 공지된 난연화 방법으로는 고무강화 스티렌계 수지에 할로겐계 화합물과 안티몬계 화합물을 병용으로 적용하여 난연 물성을 부여하는 것이다. 그러나 할로젠을 포함하는 화합물은 가공시 발생하는 할로겐화 수소 가스로 인해 금형이 손상받을 수 있고 인체에 치명적인 영향을 끼칠 수 있다. 또한 할로겐계 난연제의 주를 이루는 폴리브롬화 디페닐에테르는 연소시에 디옥신이나 퓨란과 같은 매우 유독한 가스를 발생할 가능성이 상당히 높다. 따라서, 할로겐계 화합물을 적용하지 않는 난연화 방법에 관심이 모아지고 있다.

<6> 할로젠을 함유하고 있지 않은 화합물로서 인 또는 질소를 포함한 화합물을 첨가하여 수지 조성물에 난연성을 부여하는 방법이 연구되어 왔다. 특히 인계 화합물을 사용하여 난연화가 가능한 블렌드로는 폴리카보네이트와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체와의 블렌드, 고무강화스티렌계 수지와 폴리페닐렌에테르수지의 블렌드등이 대표적이다.

<7> 폴리카보네이트와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체의 블렌드의 경우, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체의 함량이 증가함에 따라 난연성은 감소하는 것으로 알려져 있다. 또한, 첨가량이 많아질 수록 더 많은량의 난연제가 일반적으로 첨가되어야 하며, 특정함량 이상의 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체가 블렌드 내에 첨가되는 경우, 난연성을 더이상 나타내지 못하게 된다. 아울러 내충격성과 외관등의 물성도 난연제의 첨가에 따라 급격하게 감소하는 경향을 나타낸다.

- <8> 고무강화 스티렌계 수지와 폴리페닐렌에테르수지의 블렌드도 상기와 유사한 경향을 나타내어 고무강화 스티렌계 수지의 함유량이 증가함에 따라 난연성의 감소가 크게 나타나며, 일정함량 이상의 고무강화 스티렌계 수지가 첨가되면 난연성을 갖지 못하게 된다. 이와 같이 고무강화스티렌계 수지 혹은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체의 첨가가 난연성에 악영향을 미치는 이유는 이들 수지의 연소시 대부분의 연소 분해물이 기상으로 발생하여 고체상으로 시편의 표면에 잔류하는 차르 잔류량이 거의 없기 때문이다(Journal of Applied Polymer Science, 1998, vol 68, p1067). 더욱이 폴리카보네이트와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체의 블렌드나 고무강화 스티렌계 수지와 폴리페닐렌에테르수지의 블렌드에서 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체나 고무강화스티렌계 수지의 함량이 증가하게 되면, 연소시에 발생하는 많은 량의 연소 분해물로 인하여 두 종류의 블렌드의 난연성에 큰 영향을 끼치는 연소 표면의 딱딱한 차르막을 파괴하는 효과가 증가하게 되고, 이로 인해 난연성은 더욱 감소하게 된다.
- <9> 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 극복하기 위하여, 고무강화 스티렌계 수지와 폴리페닐렌에테르수지의 블렌드에 소량의 아크릴로니트릴을 적용한 아크릴로니트릴-고무-스티렌 공중합체를 첨가함으로써, 적정 수준의 상분리를 달성하여 내충격성을 크게 개선할뿐만 아니라, 외관문제를 제거하였으며, 나아가 난연성을 획기적으로 향상시킨 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <10> 본 발명의 목적은 난연성이 획기적으로 개선된 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

- <11> 본 발명의 다른 목적은 외관 및 광택이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <12> 본 발명의 또 다른 목적은 충격강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <13> 본 발명의 또 다른 목적은 성형성이 양호한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <14> 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <15> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 스티렌계 수지 40 내지 95 중량부, (B) 폴리페닐렌 에테르계 수지 5 내지 60 중량부로 이루어진 기초수지 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 (C) 고무를 제외한 아크릴로니트릴함량이 0.1 내지 8 중량% 인 고무변성 스티렌계 수지 0.1 내지 40 중량부 및 (D) 인산에스테르화합물 5 내지 30중량부로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

<16> (A) 스티렌계 수지

- <17> 본 발명의 스티렌계 수지는 통상의 괴상중합, 현탁중합, 유화중합 또는 이들의 혼합방법을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 수지는 부타디엔형 고무류, 이소프렌형 고무류, 부타디엔과 스티렌의 공중합체류 또는 알킬아크릴레이트 고무류 등에서 선택된

고무 0 내지 20 중량부에 대하여, 스티렌, 핵치환스티렌, α -알킬스티렌 중에서 선택된 1종 또는 1종 이상의 단량체를 80 내지 100 중량부 투입하고 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드 등의 존재하 또는 개시제없이 열중합하여 제조될 수 있다. 본 발명의 스티렌계 수지는 고무함량이 없는 폴리스티렌수지와 고무강화 폴리스티렌 수지를 각각 단독 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있다.

<18> 본 발명에서 상기 스티렌계 수지(A)는 40 내지 95 중량부의 범위에서 사용된다.

<19> (B) 폴리페닐렌에테르 수지

<20> 고무변성 스티렌계 수지만으로는 난연성이 부족하고 내열성이 저하되기 때문에 폴리페닐렌 에테르 수지를 첨가하여 기초수지로 사용한다. 이러한 화합물로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리에틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체가 있다. 바람직하기로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르와의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용되며, 더욱 바람직하기로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용된다.

- <21> 폴리페닐렌 에테르의 중합도는 특별히 제한되지는 않지만 수지조성물의 열안정성이 나 작업성을 고려하여 25 ℃에서의 클로로포름 용매에서 측정된 고유점도가 0.2 내지 0.8인 것이 바람직하다.
- <22> 본 발명의 폴리페닐렌 에테르계 수지는 5 내지 60 중량부의 범위에서 사용된다.
- <23> (C) 아크릴로니트릴의 함량이 0.1~8중량%인 고무변성 스티렌계 수지
- <24> 본 발명의 고무변성스티렌계 수지는 비닐방향족계 중합체와 고무상 중합체가 그래프트되어 고무상 중합체가 입자형태로 존재하는 중합체를 말하는 것으로써 고무상 중합체의 존재 하에 방향족 비닐 단량체 및 이것과 공중합 가능한 비닐계 단량체를 첨가하여 중합하여 제조되는 것이다.
- <25> 이와 같은 고무변성 스티렌계 수지는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합과 같이 잘 알려진 중합방법에 의하여 제조가 가능하다. 괴상중합의 경우는 그래프트 공중합체를 1단계 반응공정만으로 제조하나, 3종의 중합방법 어느 경우에도 최종 고무변성 스티렌계 수지 성분 중에서 고무함량은 40 내지 65 중량%인 것이 바람직하다. 이와 같은 수지의 예로써는 아크릴로니트릴-고무-스티렌공중합체 수지(ABS), 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌공중합체 수지(AAS), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌공중합체 수지 등이 있다.
- <26> 그래프트 공중합체 수지에 이용될 수 있는 고무의 예로써는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔)등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계고무를 수소첨가한 포화고무, 이소프렌고무 클로로프렌고무, 폴리아크릴산 부틸등의 아크릴계

고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체삼원공중합체(EPDM)등이 있으며, 이중 디엔계고무가 좋으며, 더욱 바람직하기로는 부타디엔계 고무가 적합하다. 고무의 함량은 그래프트 공중합체수지 중량 중 40 내지 65중량%가 적당하다.

<27> 상기 그래프트 중합가능한 단량체 혼합물중 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌등이 첨가될 수 있으며, 이중 스티렌이 가장 바람직하다.

<28> 여기에 상기의 방향족 비닐계 단량체에 공중합 가능한 단량체를 1종이상 도입하여 적용한다. 도입가능한 단량체로는 아크릴로니트릴과 같은 시안화 비닐계와 메타크릴로니트릴과 같은 불포화 니트릴계 화합물이 바람직하다.

<29> 상기와 같은 그래프트 공중합체 전체 성분중 고무의 중량비는 40 내지 65 중량%이며, 상기 고무에 그래프트되는 단량체의 성분은 60-35 중량%이고, 스티렌과 같은 방향족 비닐계 단량체 92 내지 99.9 중량%와 불포화니트릴계 단량체는 0.1 내지 8 중량%로 이루어진다.

<30> 또한 여기에 가공성, 내열성과 같은 특성을 부여하기 위해 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드등의 단량체를 부가하여 그래프트 중합할 수 있다. 첨가되는 양은 그래프트 수지전체 100 중량부에 대해 40 중량부이하이다.

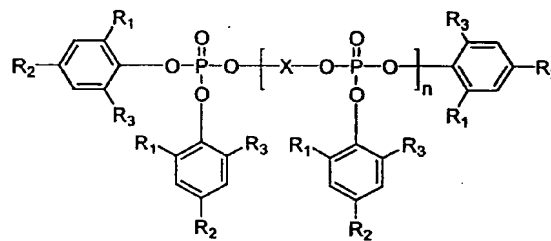
<31> 상기 그래프트 공중합체의 제조시 충격강도 및 외관을 고려하여 고무입자의 평균 크기는 0.1내지 0.4 μm 의 범위가 적합하다. 본 발명의 아크릴로니트릴함량이 0.1 내지 8 중량% 인 고무변성 스티렌계 수지는 기초수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 40 중량부로 첨가된다.

<32> (D) 인산 에스테르계 화합물

<33> 본 발명에 사용될 수 있는 인산에스테르는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물이며, 기초수지 (A)+(B) 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 30중량부를 적용한다.

<34> [화학식1]

<35>



<36> 상기 화학식1에서 R_1 , R_2 , R_3 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 의 알킬기이고; X 는 C_{6-20} 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C_{6-20} 의 아릴기로써 레조시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이며; n 의 범위는 0 내지 4임.

<37> 상기 화학식1에 해당되는 화합물로는 n 이 0 인 경우 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있으며, n 이 1인 경우는 레조시놀 비스(디페닐)포스페이트, 레조시놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레조시놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 대표적인 예이다.

<38> 상기 인산에스테르계 화합물은 단독으로 적용될 수 있으며 또는 각각의 혼합물로도 적용이 가능하다.

<39> 본 발명의 열가소성 수지 제조방법에 있어서 각각의 용도에 따라 적하방지제, 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 및 또는 염료가 부가될 수 있다. 부가되는 무기물 첨가제로는 석면, 유리섬유, 탈크, 및 세라믹, 탄산염, 황산염등이 있으며, 이들은 본 발명의 기초수지 100 중량부에 대하여 50 중량부의 범위내에서 사용될 수 있다.

<40> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<41> 실시예

<42> 하기의 표1에 예시된 실시예 및 비교실시예에서 사용된 (A) 스티렌계 수지, (B) 폴리페닐렌에테르 수지, (C) 고무변성 스티렌계 수지 및 (D) 인산에스테르 화합물의 제조 및 사양은 다음과 같다.

<43> (A) 스티렌계 수지

<44> (A₁) 폴리스티렌 (GPPS)

<45> 제일모직(주)의 GPPS[상품명 HF-2680]를 사용하였다.

<46> (A₂) 고무강화 스티렌계 수지 (HIPS)

<47> 제일모직(주)의 고무강화 스티렌계 수지[상품명 HG-1760S]를 사용하였다.

<48> (B) 폴리페닐렌 에테르(PPE) 수지

<49> 일본 아사히 카세이사의 폴리(2,6-디메틸-페닐에테르)[상품명 P-402]를 사용하였으며, 입자의 크기는 수 μm 의 평균입경을 갖는 분말형태이다.

<50> (C) 고무변성 스티렌계 수지

<51> 부타디엔고무 라텍스를 고형분으로 50 중량부, 그라프트 시키는 단량체로 스티렌 47.5 중량부, 아크릴로니트릴 2.5 중량부와 탈이온수 150부를 첨가하고 전체 고형분에 대하여 올레인산칼륨 1.0 부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 부, 포도당 0.4 부, 황산철 수화물 0.01 부, 피로포스페이트나트륨염 0.3 부를 투입한 다음, 5 시간동안 75 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하여 반응을 완료하여 그라프트 ABS 라텍스를 제조하였다. 여기에 황산을 수지의 고형분에 대해 0.4 중량부 투입하고 응고시켜 고무변성스티렌계 수지(g-ABS)분말을 제조하였다.

<52> (D) 인산 에스테르 화합물

<53> 트리페닐포스페이트로 융점이 48 $^{\circ}\text{C}$ 인 물질을 사용하였다.

<54> (E) 고무변성 스티렌계 수지(ABS 수지)

<55> (E₁) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(g-ABS수지)

<56> 부타디엔고무 라텍스를 고형분으로 50 중량부, 그라프트 시키는 단량체로 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부와 탈이온수 150 부를 첨가하고 전체 고형분에 대하여 올레인산칼륨 1.0 부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 부, 포도당 0.4 부, 황산철 수화물 0.01 부, 피로포스페이트나트륨염 0.3 부를 투입한 다음, 5 시간동안 75 ℃를 유지하고 반응을 완료하여 그라프트 ABS 라텍스를 제조하였다. 여기에 황산을 수지의 고형분에 대해 0.4 중량부를 투입하고 응고시켜 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 수지(g-ABS)분말을 제조하였다.

<57> (E₂) 부타디엔-스티렌 공중합체 수지 (g-BS수지)

<58> 부타디엔고무 라텍스를 고형분으로 50중량부, 그라프트 시키는 단량체로 스티렌 50 중량부와 탈이온수 150부를 첨가하고, 전체 고형분에 대하여 올레인산칼륨 1.0 부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 부, 포도당 0.4 부, 황산철 수화물 0.01 부, 피로포스페이트나트륨염 0.3 부를 투입한 다음, 5 시간동안 75 ℃를 유지하고 반응을 완료하여 그라프트 ABS 라텍스를 제조하였다. 여기에 황산을 수지의 고형분에 대해 0.4 중량부 투입하고 응고시켜 부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체 수지(g-BS)분말을 제조하였다.

<59> 실시예

<60> 상기 제조된 각 성분을 하기 표1과 같은 함량으로 투입하여 통상의 2축 압출기에서 200-280℃의 온도범위에서 압출하여 펠릿상으로 제조하였다. 제조된 펠릿은 80℃에서 3 시간동안 건조 후, 6 Oz 사출기에서 성형온도 220-280℃, 금형온도 40-80℃ 조건으로 사출하여 물성시편을 제조하였다.

<61> 비교실시에 1-5

<62> 비교실시에 1에서는 스티렌계 수지로 폴리스티렌 수지(GPPS)만을 적용하고 고무변성 스티렌계 수지를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 시편을 제조하였다.

<63> 비교실시에 2에는 스티렌계 수지로 고무강화스티렌수지(HIPS)만을 적용하였으며, 고무변성 스티렌계 수지를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 시편을 제조하였다.

<64> 비교실시에 3에서는 고무변성 스티렌계 수지를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 시편을 제조하였다.

<65> 비교실시에 4에서는 본 발명의 고무변성 스티렌계 수지대신에 AN함량 28%인 g-ABS 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 시편을 제조하였다.

<66> 비교실시에 5에는 본 발명의 고무변성 스티렌계 수지대신에 아크릴로니트릴이 첨가되지 않은 g-BS (AN함량 0%)를 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 시편을 제조하였다.

- <67> 제조된 시편은 하기의 방법에 의해 물성을 측정하였다.
- <68> (1) 난연성 : UL 94 VB 난연규정에 따라 1/10" 및 1/12" 각각의 두께에서 5V 난연성을 측정하였다.
- <69> (2) 충격강도 : ASTM D-256에 따라 아이조드 충격강도(1/8" 노치, kgf·cm/cm)를 측정하였다.
- <70> (3) 비켓연화온도(VST) : ASTM D-1525에 의거하여 1kg의 하중에서 비켓연화온도를 측정하였다.
- <71> (4) 용융흐름지수(Melt Flow Index) : ASTM D-1238에 의하여 220°C, 10 kg에서 Melt Flow Index (g/10min)를 측정하였다.
- <72> (5) 외관 : 가로, 세로, 두께가 각각 50mm × 200mm × 2mm인 금형의 한쪽 끝부분 중앙부로부터 30mm지점에 지름 2mm의 GATE를 갖도록 설계된 사각금형을 사용하여 제조된 각 펠렛을 200°C-280°C사이에서 사출하여 20개의 시편을 제조하였다. 제조된 시편 중앙부의 광택을 65도 광원으로 측정하여 평균한 값으로 외관점수를 부여하여 평가하였다.
- <73>

【표 1】

항 목		실시예	비교실시예				
			1	2	3	4	5
(A)스티렌계 수지	(A ₁)GPPS	35	70	-	35	35	35
	(A ₂)HIPS	35	-	70	35	35	35
(B)PPE 수지		30	30	30	30	30	30
(C)고무변성 스티렌계 수지		20	-	-	-	-	-
(D)인산에스테르 화합물		15	15	15	15	15	15
(E)고무변성 스티렌계 수지	(E ₁)	-	-	-	-	20	-
	(E ₂)	-	-	-	-	-	20
Izod 충격강도(1/8")		30	8	11	8.5	8	23
VST		95	95	96	89	98	93
Melt Flow Index		30	35	32	33	24	25
난연도(1/10")		5V	5V	FAIL	5V	FAIL	FAIL
난연도(1/12")		5V	FAIL	FAIL	FAIL	FAIL	FAIL
평균총연소시간(SEC, 1/10")		34	49	67	55	-	-
외관점수		90.3	95	60	70	86	89

<74> 상기 표1의 결과로부터 본 발명의 고무변성 스티렌계 수지(C)를 적용할 경우, 비교 실시예 1-5에 비해 IZOD 충격강도의 개선이 확인되었으며, 1/12" 5V 난연도 역시 크게 개선됨을 확인할 수 있었다. 또한 비교실시예 4 및 5에 나타난 바와 같이 특정 함량의 아크릴로니트릴을 갖는 고무변성스티렌계 수지를 적용한 경우 난연도가 획기적으로 개선된 것으로 나타났다.

【발명의 효과】

<75> 본 발명은 난연성이 획기적으로 개선되고, 외관 및 광택이 우수할 뿐만 아니라, 충격강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.

<76> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (A) 스티렌계 수지 40-95 중량부; 및
 - (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 60-5 중량부로 이루어진 기초수지 100 중량부에 대하여
 - (C) 고무성분이 40-65 중량%이고, 고무성분을 제외한 성분 중 아크릴로니트릴함량이 0.1 - 8 중량%인 고무변성 스티렌계 수지 0.1-40 중량부; 및
 - (D) 방향족 인산 에스테르 5-30 중량부;
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물.

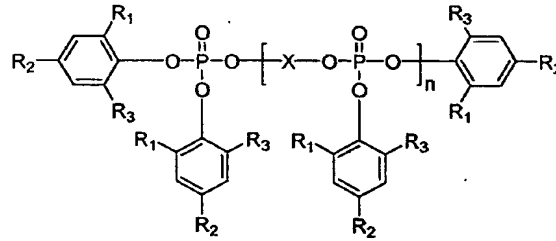
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 고무변성 스티렌계 수지(C)는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드의 단량체를 고무변성 스티렌계 수지 100 중량부에 대하여 40 중량부 이하로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 방향족 인산 에스테르(D)는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물:

[화학식1]



상기 식에서 R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁₋₄의 알킬기이고; X는 C₆₋₂₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆₋₂₀의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이며; n의 범위는 0 내지 4임.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 수지조성물이 적하방지제, 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 및/또는 염료를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.